

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-259359

(43)Date of publication of application : 14.09.1992

(51)Int.Cl.

C22F 1/08

B21C 1/00

C21D 9/52

H01B 1/02

(21)Application number : 03-042495

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1991

(72)Inventor : SUGIURA TORU

NISHINO ISAMU

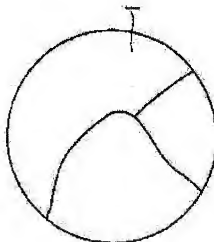
YOSHIDA HISAHIRO

(54) MANUFACTURE OF HIGH PURITY COPPER WIRE CONSTITUTED OF COARSE CRYSTALLINE GRAIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To offer a method for manufacturing a high purity copper wire constituted of coarse crystalline grains maintaining the high purity properties of stock, even if ultrahigh purity copper having ≤ 0.5 ppm total content of silver and sulfur and having $\geq 99.9999\%$ purity is used as stock and free from the deposition of wire rods with each other.

CONSTITUTION: At first, a high purity copper cast wire manufactured by continuous casting and having $\geq 99.9999\%$ purity and ≤ 0.5 ppm total content of silver and sulfur is subjected to cold wire drawing (primary cold wire drawing) to 2mm diameter (at about 96.7% working ratio) and is subjected to annealing (process annealing) of $300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ in the atmosphere of a nitrogen gas, and the wire rod is rapidly cooled from the annealing temp. by water cooling. Next, this annealed material is subjected to cold wire drawing (secondary cold wire drawing) to $120\mu\text{m}$ diameter and is subjected to continuous annealing (final annealing) of $650^{\circ}\text{C} \times 8\text{sec}$ in the atmosphere of a nitrogen gas to obtain a high purity copper wire constituted of coarse crystalline grains 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-259359

(43) 公開日 平成4年(1992)9月14日

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| C 2 2 F 1/08 | | C 9157-4K | | |
| B 2 1 C 1/00 | | L 7362-4E | | |
| C 2 1 D 9/52 | 1 0 3 | Z 8928-4K | | |
| H 0 1 B 1/02 | | A 7244-5G | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

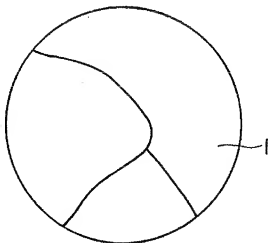
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-42495 | (71) 出願人 | 000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)2月14日 | (72) 発明者 | 杉浦 透 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 西野 勇 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 吉田 尚弘 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 丸岡 政彦 |

(54) 【発明の名称】 粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法

(57) 【要約】

【目的】 銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下であり、純度が99.9999%以上の超高純度銅を素材とした場合であっても、素材の高純度特性を保持した粗大な結晶粒からなり、かつ線材が相互に溶着してしまうことのない高純度銅線の製造法の提供。

【構成】 まず、連続鍛造により製造された純度が99.9999%以上、および銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下の高純度銅鍛造線を、直径2mmまで(加工率約96.7%)冷間伸線(一次冷間伸線)加工し、窒素ガス雰囲気下で300℃×1時間の焼鈍(中間焼鈍)を行い、線材を焼鈍温度から水冷によって急冷する。次に、この焼鈍材を直径120μmまで(加工率約99.6%)冷間伸線(二次冷間伸線)加工し、窒素ガス雰囲気下で650℃×8秒間の連続焼鈍(最終焼鈍)を行い、粗大結晶粒1からなる高純度銅線を得る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下で、純度が99.9999%以上の高純度銅からなる製造材料を熱間加工を省略して冷間伸線加工することにより該高純度を保持した線材を得る方法であって、該製造材料を加工率60%～99.9%で一次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で150℃～600℃の温度範囲で中間焼鈍し、次いで最終製品線径まで二次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で、450℃～950℃の温度範囲で2秒以上連続焼鈍を行うことを特徴とする粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法。

【請求項2】 銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下で、純度が99.9999%以上の高純度銅からなる製造材料を熱間加工を省略して冷間伸線加工することにより該高純度を保持した線材を得る方法であって、該製造材料を加工率60%～99.9%で一次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で150℃～600℃の温度範囲で中間焼鈍し、次いで再び加工率60%～99.9%で二次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で150℃～600℃の温度範囲で二次中間焼鈍し、次いで最終製品まで三次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で、450℃～950℃の温度範囲で2秒以上連続焼鈍を行うことを特徴とする粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法。

【請求項3】 前記中間焼鈍は、前記焼鈍温度に10分～180分保持した後急冷することによって行う請求項1または2記載の高純度銅線の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、高純度銅はボンディングワイヤや金属・半導体コンタクトなどエレクトロニクス用としてのみならず、超電導、超高電圧、超高真空または音響機器などの導電材料、極低温機器用冷却媒体または高耐力レーザミラー等多くの先端技術分野において、その性能を支配する材料の一つとして広く用いられてきた。なかでも音響機器の導電材料であるケーブル線、リード線、コード部品、端子およびコネクタ等は、銅の品質が音質に影響を与えることが知られている。

【0003】 例えば、オーディオ機器やビジュアル機器の配線に使用される銅線においては、特に銅の純度および結晶粒が音質に影響を与える。すなわち、銅線における非金属介在物の硫黄や、導電率の高い銅などの含有量が少ないほど、また、結晶粒界が少ないほど（結晶粒が粗大化しているほど）音質の劣化は小さくなる。

【0004】 従来、高純度銅線の製造は、材料に99.99%以上の高純度銅を用い、熱間加工法により線材を

2

製造する方法、または鋳造法によって純度が99.99%以上の鋳造銅線を作り、これを所望の線径まで冷間伸線加工する方法が用いられてきた。前者の方法によると、再結晶温度以上の熱間での加工を繰り返す、比較的微細な結晶粒が集合した再結晶を得られ、冷間伸線加工において均一な歪を与え、さらに高温で焼鈍することにより充分に結晶を成長させることができる。しかしながら、熱間加工を採用すると製品中の不純物の混入が避けられず、材料の純度を維持した線材は製造することができなかった。一方後者の方法によると、熱間加工を行わないため製品中への不純物の混入は避けられるが、結晶方位の異なる比較的大きな鋳造組織を再結晶温度以下の温度で冷間加工しているため、各結晶粒に対して均一な歪を与えることができなかった。そのため、均一な高温焼鈍しても各結晶粒における再結晶の挙動が相互に異なってしまう、粗大結晶粒のみからなる組織とすることが極めて困難であった。

【0005】 また、特願平1-269015および特願平1-269016には粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法が開示されているが、これら公報に開示されている方法によると、製品中への不純物の混入の防止および結晶粒の粗大化については目的を達成できているが、線材が粗大に溶着してしまうという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述従来の技術の問題点を解決し、素材とした高純度銅の高純度特性を保持し、かつ粗大結晶粒からなる高純度銅線、線材同士が溶着してしまうことなく製造し得る方法の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、高純度鋳造材を用いて熱間加工を行わずに、一次冷間伸線加工および適性雰囲気下における中間焼鈍を行うことにより、特定方位を持った微細な一次再結晶を得、さらに二次冷間伸線加工および適性雰囲気下における所定時間の連続焼鈍を行うことにより、高純度で粗大化した二次再結晶が得られることを見出し本発明を達成することができた。

【0008】 すなわち、本発明は、銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下で、純度が99.9999%以上の高純度銅からなる製造材料を熱間加工を省略して冷間伸線加工することにより該高純度を保持した線材を得る方法であって、該製造材料を加工率60%～99.9%で一次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で150℃～600℃の温度範囲で中間焼鈍し、次いで最終製品線径まで二次冷間伸線加工した後、不活性ガス雰囲気下または真空中で、450℃～950℃の温度範囲で2秒以上連続焼鈍を行うことを特徴とする粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法を提供するものである。

3

【0009】また、本発明における中間焼鈍は、前記焼鈍温度に10～180分保持した後、急冷して行うことが好ましく、これにより一層高品質の製品を得ることができる。なお、本発明において、一次冷間伸線および二次冷間伸線の2回の冷間伸線加工で最終製品線径まで減少させることが困難な場合、2回目の冷間伸線の後、上記同様の中間焼鈍を行ってから最終冷間伸線を行い、さらに最終焼鈍を行えば良い。

【0010】

【作用】本発明では、前記のごとき高純度銅造材を素材とし、熱間加工を行わずに適性雰囲気下（真空中または不活性ガス雰囲気下）における焼鈍および冷間伸線加工によって線材を得ているため、不純物の混入および酸化が抑えられ、銀および硫黄の合計含有量が0.5ppm以下であり、純度99.9999%以上の高純度銅線を得ることができる。なお、やむなく大気中で焼鈍工程を行う場合は、酸洗工程にて酸化被膜を落としてから行うと良い。

【0011】本発明によると、まず鍛造組織を持つ鋳造材（好ましくは連铸材）に対して、熱間加工を行わず、冷間伸線（一次冷間伸線）加工および中間焼鈍を行うことにより、鍛造組織を完全につぶし、特定方位を持った微細な再結晶組織（一次再結晶）を得ている。この一次再結晶は、微細であるほど以後の工程における結晶方位の制御および粗大化を容易にするため、上記一次冷間伸線の加工率を充分に高くする必要がある。しかしながら、上記加工率が99.9%を超えると、中間焼鈍において断線の危険性が増加してしまい、60%未満では中間焼鈍における再結晶温度が高くなり微細な再結晶組織を充分に得ることができなくなってしまうため、その範囲を60～99.9%とした。

【0012】上記中間焼鈍における焼鈍温度は、150℃が高純度銅の焼鈍温度の下限であるため、それ以上の温度を必要とするが、600℃を超えると結晶粒が急激に増大し、この段階で二次再結晶が形成されてしまうため150～600℃の範囲に限定した。また、上記温度で保持する時間は、焼鈍温度とも関係するが、10分以内では充分な再結晶を得ることができず、長すぎても結晶粒が粗大化してしまいうため、10分～180分とした。なお、上記条件のもと焼鈍した後、中間焼鈍温度から急冷することにより結晶粒の成長が抑えられるため、得られた微細な一次再結晶の組織をより確実に維持することができる。

【0013】次に、得られた微細な一次再結晶の焼鈍材に対して、製品線径まで冷間伸線（二次冷間伸線）加工を行って適切な歪みを付与し、さらに不活性ガス雰囲気下または真空中において450℃以上の温度で、2秒以上連続焼鈍（最終焼鈍）を行うことによって二次再結晶粒を粗大化させている。このようにして結晶粒を粗大化させているため、細線を製造する場合においては、その

4

結晶の最大径が線径を超えるような線材を得ることも可能である。

【0014】なお、上記二次冷間伸線加工の加工率は、最終線径にもよるが80%以上であれば充分である。また、上記最終焼鈍における温度は、950℃を超える線材が軟化して断線することがあるため、その温度範囲は450～950℃とした。

【0015】本発明における最終焼鈍は、パッチ方式によらず連続方式により行っているため、最終焼鈍工程時における線材同士の間隙性が低下し、線材が相互に溶着してしまうことが防止される。

【0016】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし本発明の範囲は、以下の実施例により制限されるものではない。

【0017】

【実施例1】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法の一例について以下に説明する。

【0018】まず、連続鍛造により製造された純度が99.9999%以上、および銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下の高純度銅鍛造線、直径2mmまで（加工率約96.7%）冷間伸線（一次冷間伸線）加工し、窒素ガス雰囲気下で300℃×1時間の焼鈍（中間焼鈍）を行った。なお、この中間焼鈍における線材の焼鈍温度からの冷却は、水冷方式によって急冷した。

【0019】次に、上記焼鈍材を直径12.0mmまで（加工率約99.6%）冷間伸線（二次冷間伸線）加工し、窒素ガス雰囲気下で650℃×8時間の連続焼鈍（最終焼鈍）を行った。

【0020】このようにして得られた線材の結晶組織を調べたところ、平均結晶粒径60μmの巨大結晶粒（粗大結晶粒）であった。図1に得られた線材における線軸と直交する断面の顕微鏡写真を筆写したものを示した。

【0021】

【実施例2】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法の別の一例について以下に説明する。

【0022】本実施例では、中間焼鈍において、線材を焼鈍温度から冷却する際、急冷せずに徐冷したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0023】その結果、得られた最終線材の結晶組織を調べたところ、平均結晶粒径50μmの巨大結晶粒（粗大結晶粒）であった。図2に得られた線材における線軸と直交する断面の顕微鏡写真を筆写したものを示した。

【0024】

【比較例1】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法に対する比較例を以下に示す。

【0025】連続焼鈍（最終焼鈍）を、窒素ガス雰囲気下で400℃×8時間行ったこと以外は実施例1と同様に行った。

【0026】その結果、得られた最終線材の結晶組織を調べたところ、結晶粒の成長が悪く、平均結晶粒径が1

5

0 μm しかなく、しかも混粒であった。

【0027】

【比較例2】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法に対する別の比較例を以下に示す。中間焼鈍を、窒素ガス雰囲気下で100℃×1時間行ったこと以外は実施例1と同様に行った。

【0028】その結果、得られた最終線材の結晶組織を調べたところ、平均結晶粒径が2 μm の微細な結晶粒であった。

【0029】

【比較例3】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法に対するさらに別の比較例を以下に示す。

【0030】中間焼鈍後得られた焼鈍材を、直径7.5mmまで（加工率約54%）一次冷間伸線加工したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0031】その結果、得られた最終線材の結晶組織を調べたところ、平均結晶粒径が3~4 μm の微細な結晶粒であった。

【0032】

【比較例4】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法に対するさらに別の比較例を以下に示す。

【0033】中間焼鈍を行わないこと以外は実施例1と同様に行った。

【0034】その結果、得られた最終線材の結晶組織を調べたところ、平均結晶粒径が2 μm の微細な結晶粒で

6

あった。図3に得られた線材における線軸と直交する断面の顕微鏡写真を筆写したものを示した。

【0035】

【発明の効果】本発明の開発により、銀と硫黄の合計含有量が0.5ppm以下、および純度が99.9999%以上という素材の超高純度特性を保持したまま、粗大結晶粒からなる高純度銅線を製造することができるようになった。また、本発明によると、線材が相互に溶着してしまうことがなくなったため、生産性が著しく向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法の一例に基づいて製造された高純度銅線の結晶構造を示したものであって、線軸に直交する断面の顕微鏡写真を筆写したものである。

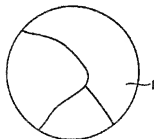
【図2】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法の一例に基づいて製造された高純度銅線の結晶構造を示したものであって、線軸に直交する断面の顕微鏡写真を筆写したものである。

【図3】本発明の粗大結晶粒からなる高純度銅線の製造法の比較例に基づいて製造された高純度銅線の結晶構造を示したものであって、線軸に直交する断面の顕微鏡写真を筆写したものである。

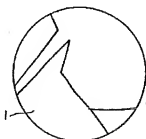
【符号の説明】

1……結晶粒

【図1】



【図2】



【図3】

